



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09036426 A

(43) Date of publication of application: 07 . 02 . 97

(51) Int. Cl. H01L 33/00
C30B 25/14
C30B 29/40
H01L 21/205
H01S 3/18

(21) Application number: 07180170

(22) Date of filing: 17 . 07 . 95

(71) Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD

(72) Inventor: IECHIKA YASUSHI
ONO YOSHINOBU
TAKADA TOMOYUKI

(54) FABRICATION OF III-V COMPOUND
SEMICONDUCTOR

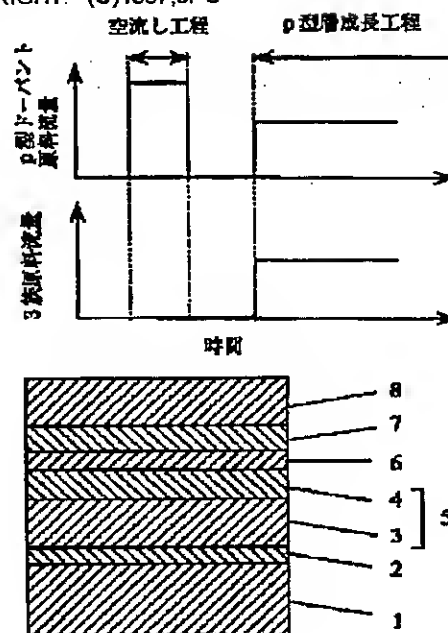
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the emission intensity and emission efficiency by not feeding a group III material but feeding a p-type dopant material before growing a p-type layer in the multilayer structure of a III-V compound semiconductor represented by a specific formula.

SOLUTION: Before a p-type layer is formed in the multilayer structure of a III-V compound semiconductor represented by a formula $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ (where, $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$) a step for feeding CP_2Mg and ammonia idly is carried out for 40min and then TMG, CP_2Mg and ammonia are fed to grow a GaN layer 7 doped with Mg. It is then annealed at 800°C in nitrogen gas for 20min to produce a low resistance p-type layer 8 from the GaN layer doped with Mg. Finally, electrodes are formed to produce an LED. The p- electrode is made of an Ni-Au alloy and the n-electrode is made of Al. When a current is fed forward to the LED, a clear blue light is emitted at an emission wavelength of 4570\AA , while enhancing the emission intensity and

efficiency.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-36426

(43) 公開日 平成9年(1997) 2月7日

(51) IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00			H 0 1 L 33/00	C
C 3 0 B 25/14			C 3 0 B 25/14	
	29/40	5 0 2	29/40	5 0 2 B
H 0 1 L 21/205			H 0 1 L 21/205	
H 0 1 S 3/18			H 0 1 S 3/18	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-180170

(22) 出願日 平成7年(1995) 7月17日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 家近 泰

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 小野 善伸

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 高田 朋幸

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

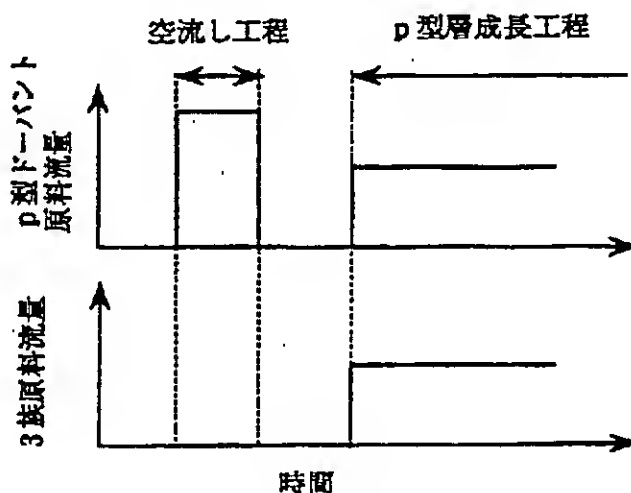
(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 3-5族化合物半導体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発光素子の輝度、発光効率を高めることが可能な3-5族化合物半導体の製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ ($x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$) で表される3-5族化合物半導体の積層構造を含み、該積層構造の中にp型の層を少なくとも1層含む3-5族化合物半導体を、3族有機金属化合物と分子中にNを有する化合物とを原料とし、有機金属気相成長法により反応管内で成長させて3-5族化合物半導体を製造する方法において、p型の層を成長する工程の前に、p型ドーパント原料を供給し3族原料は供給しない工程を有することを特徴とする3-5族化合物半導体の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ ($x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表される3-5族化合物半導体の積層構造を含み、該積層構造の中にp型の層を少なくとも1層含む3-5族化合物半導体を、3族有機金属化合物と分子中にNを有する化合物とを原料とし、有機金属気相成長法により反応管内で成長させて3-5族化合物半導体を製造する方法において、p型の層を成長する工程の前に、p型ドーパント原料を供給し3族原料は供給しない工程を有することを特徴とする3-5族化合物半導体の製造方法。

【請求項2】3-5族化合物半導体が、n型の第1の層と、p型の第2の層と、前記2層の間に挟まれた少なくとも1層の第3の層とを含み、第3の層が該層の両側でこれよりもバンドギャップの大きな2つの層と接してなることを特徴とする請求項1記載の3-5族化合物半導体の製造方法。

【請求項3】第3の層の層厚が5Å以上90Å以下であることを特徴とする請求項2記載の3-5族化合物半導体の製造方法。

【請求項4】第3の層の層中に含まれるSi、Ge、Mg、ZnおよびCdの各濃度がいずれも $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする請求項2または3記載の3-5族化合物半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は気相成長法による3-5族化合物半導体の製造方法に関する。特に、発光素子に用いる3-5族化合物半導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、青色の発光ダイオードとして一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表される3-5族化合物半導体を用いたものが利用されている。該3-5族化合物半導体は直接遷移型であることから発光効率が高いこと、In濃度により黄色から紫、紫外線領域までの発光波長で発光可能であることから、特に短波長発光素子用途に有用である。

【0003】該3-5族化合物半導体の製造方法としては、分子線エピタキシー（以下、MBEと記すことがある。）法、有機金属気相成長（以下、MOVPEと記すことがある。）法、ハイドライド気相成長（以下、HVPEと記すことがある。）法などが用いられている。このうちMOVPE法とは、常圧あるいは減圧中に置かれた基板を加熱して、3族元素を含む有機金属化合物と5族元素を含む原料を気相状態で供給して、基板上で熱分解反応をさせ、半導体膜を成長させる方法である。このMOVPE法は、大面積に均一で高品質な該3-5族化合物半導体が成長できる点で重要である。

【0004】ところで発光素子の発光効率を高める方法

として、p型とn型の半導体層の間に、発光層を挟み、発光層のバンドギャップよりも大きなバンドギャップを有する層が発光層の両側に接する構造とした、いわゆるダブルヘテロ構造を利用することが広く知られている。しかしながら、MOVPE法で作製される3-5族化合物半導体では急峻なpn接合界面を作製することが非常に難しいために、ダブルヘテロ構造の素子においても、輝度、発光効率はいまだ充分ではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光素子の輝度、発光効率を高めることが可能な3-5族化合物半導体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、該3-5族化合物半導体のダブルヘテロ構造の発光素子について種々検討の結果、p型層の成長界面での急峻性を改良する目的で、p型層を成長する前にp型ドーパント原料を供給し、3族原料は供給しない工程（以後、空流し工程と記すことがある。）を設けると、発光素子の発光効率が飛躍的に向上することを見だし、本発明に至った。

【0007】すなわち本発明は次に記す発明である。

【1】一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ ($x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表される3-5族化合物半導体の積層構造を含み、該積層構造の中にp型の層を少なくとも1層含む3-5族化合物半導体を、3族有機金属化合物と分子中にNを有する化合物とを原料とし、有機金属気相成長法により反応管内で成長させて3-5族化合物半導体を製造する方法において、p型の層を成長する工程の前に、p型ドーパント原料を供給し3族原料は供給しない工程を有することを特徴とする3-5族化合物半導体の製造方法。

【2】p型ドーパントがMgであることを特徴とする【1】記載の3-5族化合物半導体の製造方法。

【0008】【3】3-5族化合物半導体が、n型の第1の層と、p型の第2の層と、前記2層の間に挟まれた少なくとも1層の第3の層とを含み、第3の層が該層の両側でこれよりもバンドギャップの大きな2つの層と接してなることを特徴とする【1】または【2】記載の3-5族化合物半導体の製造方法。

【4】第3の層の層厚が5Å以上90Å以下であることを特徴とする【3】記載の3-5族化合物半導体の製造方法。

【5】第3の層の層中に含まれるSi、Ge、Mg、ZnおよびCdの各濃度がいずれも $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする【3】記載の3-5族化合物半導体の製造方法。

【0009】次に、本発明を詳細に説明する。該3-5族化合物半導体はバルク成長では良好な結晶が得られないため、該3-5族化合物半導体そのものを基板として用いるホモエピタキシャル成長は困難である。このため

該3-5族化合物半導体の結晶成長用基板としては、サファイア、ZnO、GaAs、Si、SiC等が用いられる。特に、サファイアは、AlN等のバッファ層を用いることで結晶性の良好な該3-5族化合物半導体を成長できるため好ましい。

【0010】本発明では、以下のような原料を用いることができる。3族原料としては、トリメチルガリウム $[(CH_3)_3Ga]$ 、以下TMGと記すことがある。]、トリエチルガリウム $[(C_2H_5)_3Ga]$ 、以下TEGと記すことがある。]等の一般式 $R_1R_2R_3Ga$ （ここで R_1 、 R_2 、 R_3 は低級アルキル基を示す。）で表されるトリアルキルガリウム；トリメチルアルミニウム $[(CH_3)_3Al]$ 、トリエチルアルミニウム $[(C_2H_5)_3Al]$ 、以下TEAと記すことがある。]、トリイソブチルアルミニウム $[(i-C_4H_9)_3Al]$ 等の一般式 $R_1R_2R_3Al$ （ここで R_1 、 R_2 、 R_3 は低級アルキル基を示す。）で表されるトリアルキルアルミニウム；トリメチルアミンアラン $[(CH_3)_3N:AlH_3]$ ；トリメチルインジウム $[(CH_3)_3In]$ 、以下TMIと記すことがある。]、トリエチルインジウム $[(C_2H_5)_3In]$ 等の一般式 $R_1R_2R_3In$ （ここで R_1 、 R_2 、 R_3 は低級アルキル基を示す。）で表されるトリアルキルインジウム等が挙げられる。これらは単独または混合して用いられる。

【0011】次に、5族原料としては、アンモニア、ヒドラジン、メチルヒドラジン、1、1-ジメチルヒドラジン、1、2-ジメチルヒドラジン、t-ブチルアミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。これらは単独または混合して用いられる。これらの原料のうち、アンモニアとヒドラジンは分子中に炭素原子を含まないため、半導体中への炭素の汚染が少なく好適である。該3-5族化合物半導体のp型ドーパントとして、2族元素が好ましい。具体的にはMg、Zn、Cd、Hg、Beが挙げられるが、このなかでは低抵抗のp型のものが作りやすいMgが好ましい。

【0012】Mgドーパントの原料としては、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム（以下、 Cp_2Mg と記すことがある。）、ビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム、ビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム、ビスn-プロピルシクロペンタジエニルマグネシウム、ビスi-プロピルシクロペンタジエニルマグネシウム等の一般式 $(RC_5H_4)_2Mg$ （ここでRはHまたは炭素数1以上4以下の低級アルキル基を示す。）で表される有機金属化合物が、適当な蒸気圧を有するため好適である。

【0013】該3-5族化合物半導体のn型ドーパントとして、4族元素と6族元素が好ましい。具体的にはSi、Ge、Oが挙げられるが、この中では低抵抗のn型が作りやすく、原料純度の高いものが得られるSiが

好ましい。Siドーパントの原料としては、 SiH_4 、 Si_2H_6 などが好適である。

【0014】本発明の3-5族化合物半導体の製造方法は、p型の半導体層を成長する工程の前に、p型ドーパント原料を供給し3族原料は供給しない工程を有することを特徴とする（空流し工程）。この空流し工程は、図1に示す概念図のように、p型層の成長工程の前に行われる工程であり、p型ドーパント原料を供給し、かつ3族原料を供給しない工程である。空流し工程とその後に行うp型層の成長工程は、連続して行っても、時間間隔をおいて行ってもよい（図1の場合）が、結晶の品質の変化を防ぐために、時間間隔はできるだけ短い方がよく、連続して行うのが好ましい。また、空流し工程におけるp型ドーパント原料の流量は、p型層の成長工程におけるp型ドーパント原料の流量と同じであっても、異なってもよいが、連続して両工程を行う場合には流量の変動があると、結晶の品質低下を引き起こす恐れがあるので、流量の変動はない方が好ましい。

【0015】空流し工程における反応管内の温度は、その後で行うp型層の成長温度と同じであっても、異なってもよいが、同じ温度の方がさらに好ましい。空流し工程の温度がp型層の成長温度と異なる場合には昇温、または降温のために必要な時間の分だけ成長時間が長くなる上に、温度を変える間に、空流し工程までに成長した結晶の品質が低下してしまうことがあるので好ましくない。空流し工程における反応管内の圧力は、その後に行うp型層の成長時における圧力と同じであっても、異なってもよいが、同じ圧力の方が両工程を連続して行え、しかも成長プロセスの煩雑さを低減できるのでさらに好ましい。

空流し工程において、5族原料ガスは同時に供給しても、しなくてもよい。ただし、空流し工程の温度が650℃以上の場合には、5族原料ガスの供給をしないと、この工程の前までに成長した結晶の品質が低下してしまうことがあるので5族原料ガスは同時に供給する方が好ましい。

【0016】空流し工程での主な制御因子としては、p型ドーパント原料の種類、流量、供給時間、温度および圧力等がある。これらの制御因子の好ましい範囲は、成長装置によって変化するため、一概に好ましい範囲を特定することはできないが、成長装置が大きくなるに従い、好ましい範囲の流量は大きくなる方向に、供給時間は長くなる方向に変化する。

【0017】Mg原料の流量の好ましい範囲の例として、本発明者らの用いた装置における範囲をあげると、ビスシクロペンタジエニルマグネシウムを使用する場合、原料バブラーを30℃に保持した状態で、キャリアガス流量50sccm以上、500sccm以下である。50sccmより少なくても、500sccmより多くてもこの工程を設ける効果が得られず好ましくな

＜1＞で表されるものを利用することができる。

【0022】該3-5族化合物半導体の格子定数は、組成により大きく変化する。とくにInNの格子定数はGa₂NまたはAlNに対して約12%またはそれ以上大きい。このため、該3-5族化合物半導体の各層の組成によっては、層と層との間の格子定数に大きな差が生じることがある。大きな格子不整合がある場合、結晶に欠陥が生じる場合があり、結晶性を低下させる原因となる。格子不整合による欠陥の発生を抑えるためには、格子不整合による歪みの大きさに応じて層の厚さを小さくしなければならない。好ましい厚さの範囲は歪みの大きさに依存する。Ga_xAl_{1-x}N（ただし、0 ≤ x ≤ 1）上にInを10%以上含む該3-5族化合物半導体を積層する場合、Inを含む層の好ましい厚さは5Å以上500Å以下である。Inを含む層の厚さが5Åより小さい場合、発光効率が充分でなくなる。また、500Åより大きい場合、欠陥が発生し、やはり発光効率が充分でなくなる。さらに好ましい厚みの範囲は5Å以上90Å以下である。

20 【0023】第3の層に不純物をドーブすることで、第3の層のバンドギャップとは異なる波長で発光させることができる。これは不純物からの発光であるため、不純物発光とよばれる。不純物発光の場合、発光波長は第3の層の3族元素の組成と不純物元素により決まる。この場合、第3の層のIn組成は5%以上が好ましい。In組成が5%より小さい場合、発光する光はほとんど紫外線であり、十分な明るさを感じることができない。In組成を増やすにつれて発光波長が長くなり、発光波長を紫から青、緑へと調整できる。不純物発光に適した不純物

30 物としては、2族元素が好ましい。2族元素のなかでは、Mg、Zn、Cdをドーブした場合、発光効率が高いので好適である。とくにZnが好ましい。これらの元素の濃度は、 $10^{18} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ が好ましい。第3の層はこれらの2族元素とともにSiあるいはGeを同時にドーブしてもよい。Si、Geの好ましい濃度範囲は $10^{18} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ である。

【0024】不純物発光の場合、一般に発光スペクトルがブロードになり、注入電荷量が増すにつれて発光スペクトルがシフトしたり、バンド端発光のピークが現われてくるなど好ましくない発光特性を有しており、また発光効率を高くすることが難しい。このため、高い色純度が要求される場合や狭い波長範囲に発光パワーを集中させることが必要な場合、または高い発光効率の素子が必要な場合にはバンド端発光を利用する方が有利である。バンド端発光による発光素子を実現するためには、第3の層に含まれる不純物の量を低く抑えなければならぬ。具体的には、Si、Ge、Mg、CdおよびZnの各元素について、いずれも濃度が 10^{19} cm^{-3} 以下が好ましく、 10^{18} cm^{-3} 以下がさらに好ましい。バンド端発光の場合、発光色は第3の層の3族元素の組成で決ま

50

る。可視部で発光させる場合、In組成は10%以上が好ましい。In組成が10%より小さい場合、発光する光はほとんど紫外線であり、十分な明るさを感じることができない。In組成が増えるにつれて発光波長が長くなり、発光波長を紫から青、緑へと調整できる。

【0025】発光層である第3の層がInを含む場合、熱的な安定性が充分でなく、結晶成長中、または半導体プロセスで劣化を起こす場合がある。このような発光層の劣化を防止する目的のために発光層とp型層の間に、保護層を入れる場合がある。充分な保護機能をもたせるためには、保護層のIn組成は10%以下、Al組成は5%以上が好ましい。より好ましくはIn組成が5%以下、Al組成が10%以上である。保護層の膜厚は10Å以上1μm以下が好ましい。さらに好ましくは、50Å以上5000Å以下である。保護層の膜厚が10Åより小さいと充分な効果が得られない。また1μmより大きい場合には発光効率が減少するので好ましくない。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

MOVPE法により図2に示す構造の3-5族化合物半導体を作製し、これから発光素子を作製した。基板はサファイアC面を鏡面研磨したものを有機洗浄して用いた。成長は低温成長バッファ層を用いる2段階成長法によった。基板温度550℃で、水素をキャリアガスとし、TMGとアンモニアを供給して膜厚500ÅのGaNのバッファ層2を形成した。次に基板温度を1100℃まで上げ、該バッファ層2の上に、TMG、アンモニアおよびシランガスを供給して、Siをドーパントとするn型キャリア濃度 $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 、膜厚約3μmのGaN層3を成長し、さらに同じ温度にてTMG、アンモニアを供給して、ノンドープのGaN層4を1500Å成長した。

【0027】次に、基板温度を785℃まで下げ、キャリアガスを窒素に換え、TEG、TMIおよびアンモニアをそれぞれ0.04sccm、0.08sccm、4slm供給して、発光層であるIn_{0.3}Ga_{0.7}N層5を70秒間成長した。さらに、同じ温度にてTEG、TEAおよびアンモニアをそれぞれ0.032sccm、0.008sccm、4slm供給して、保護層であるGa_{0.8}Al_{0.2}N層6を10分間成長した。ただし、

slmとは気体の流量の単位で1slmは1000sccmに相当する。なお、この2層の層厚に関しては、同一の条件でより長い時間成長した層の厚さから求めた成長速度が43Å/分、30Å/分であるので、上記成長時間から求められる層厚はそれぞれ50Å、300Åである。

【0028】次に、基板温度を1100℃まで上げ、Cp₂Mgおよびアンモニアを供給して40秒間の空流し工程を行ったのち、TMG、Cp₂Mgおよびアンモニアを供給してMgをドーブしたGaN層7を5000Å成長した。以上により作製した3-5族化合物半導体試料を反応炉から取り出したのち、窒素中で800℃、20分アニール処理を施し、MgをドーブしたGaN層を低抵抗のp型層にした。こうして得た試料に常法により電極を形成し、LEDとした。p電極としてNi-Au合金、n電極としてAlを用いた。このLEDに順方向に電流を流したところ、発光波長4570Åの明瞭な青色発光を示した。20mAでの輝度1240mcdであった。

【0029】比較例1

Cp₂Mgおよびアンモニアを供給する空流し工程を行わなかったことを除いては、実施例1と同様にして、比較用の試料を作製した。これに電流を流したところ、発光波長4400Åの青色の発光が認められたが、順方向20mAでの輝度は390mcdであった。

【0030】実施例2、3

Cp₂Mgおよびアンモニアを供給する空流し工程の時間を40秒間にかえて30秒（実施例2）、60秒（実施例3）としたことを除いては、実施例1と同様にして半導体およびLEDを作製した。このLEDに順方向に電流を流したところ、明瞭な青色発光を示した。20mAでの輝度、効率、発光波長を表1に示す。

【0031】比較例2

Cp₂Mgおよびアンモニアを供給する空流し工程の時間を40秒間にかえて180秒としたことを除いては、実施例1と同様にして、比較用の試料を成長した。これに電流を流したところ、目視では青色の発光が認められなかった。図3に空流し工程の時間と20mAでの輝度の関係を示す。この図から30秒、40秒、60秒の空流しにより、空流しを行わない場合よりも輝度が大幅に向上していることがわかる。

【0032】

【表1】

試料名	空流し時間(秒)	輝度(mcd)	発光波長(Å)
実施例1	40	1240	4570
実施例2	30	870	4570
実施例3	60	990	4500
比較例1	0	390	4400
比較例2	180	0	発光せず

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、p型の3-5族化合物半導体層を成長する前に、p型ドーパント原料を供給し、3族原料は供給しない工程を設けることによって、輝度および発光効率の向上した、発光素子が作製できるため、きわめて有用であり工業的価値が大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における空流し工程の概念図。

【図2】本発明の実施例1に示す3-5族化合物半導体の構造を示す図。

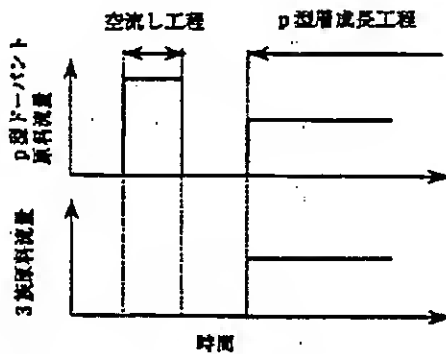
【図3】実施例1～3、比較例1、2におけるMg原料

の空流し工程の時間とLEDの輝度との関係を示す図。

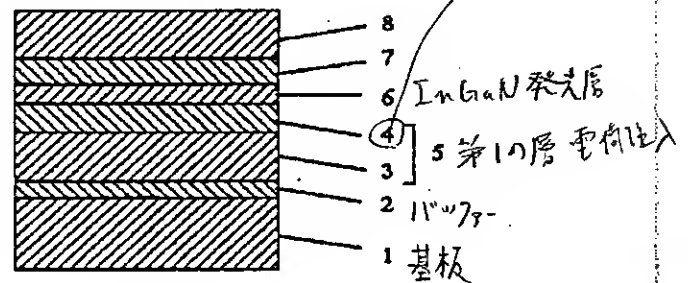
【符号の説明】

- 1……サファイア基板
- 2……GaNバッファ層
- 3……n型GaN:Si層
- 4……ノンドープGaN層
- 5……第1の層であるn型GaN層
- 6……第3の層であるInGaN層
- 7……保護層であるAlGaIn層
- 8……第2の層であるp型GaN:Mg層

【図1】



【図2】



【図3】

